

高分子化合物と可塑物

大日本セルロイド株式会社取締役 和田 野 基

1) 序

セルロイドや人造絹糸の主成分である繊維素は高分子化合物である。又逆に、高分子化合物である合成樹脂からセルロイド類似の種々の可塑物が作られ人造繊維が作られる。然らばこの學問上の名稱である高分子物質と工業上の名稱である可塑物との間に如何なる關係が存在するか、總ての高分子化合物は等しく可塑物（人造繊維を含む）となり得るものであろうか、又この高分子化合物の如何なる物理化學的性質及び化學構造が可塑物の性質を現わすものであるか又逆にある一定性質の可塑物を得るには如何なる性質・構造の高分子化合物を選び、之を化學

的・物理的に如何にして成形すべきものであろうか、この間の事情を明らかにしようとするのが本論の目的である。

2) 高分子化合物と可塑物

高分子化合物とは學問上から云えば、共有結合($-C-C-$, $-C-H$, $-C-N-$, $-C-O-$)を主要結合様式として形成された分子量の大きい化合物であつて、分子量1,000位より始まり10,000以上となると所謂高分子的特性を著しく表わしてくる。この高分子的特性とは繊維素及びその誘導體の如き繊維や皮膜を形成する能力があり、又ゴムの様な弾性を示し、溶解するに先立つて膨潤する、その溶解状態その他は普通

の低分子溶解方式に従わず高い粘度を示す、精製して同一分子量のものを得る事が困難で結晶する際は分子格子と異なる大分子格子を作る等の事實である。

普通可塑物(Plastics)とは廣義に解釋すれば、可塑性を有する物質全部を云うべきであるが、工業的に可塑物と稱せられるものは、その可塑性を利用して種々の加工を行い、種々の日常生活に必要な物品を製作し得る物質を呼んでいる。

可塑性とは通俗的に解釋すれば、物質が製造成型される性質であつて、これが行われる爲には、その物質を構成する粒子が外から與えられる力に従つて互にその牽引力の範囲内に於て轉位し得る事を必要とする。即ちある糸又は皮膜を延伸すれば、これは外力に應じて伸長する。この場合粒子間の距離が牽引力の範囲内にあり而かも大なる伸長をなすとすれば、粒子は一方に大なる χ メンションを有して、これが相互に滑り動くと考えねばならない。この滑りの距離が粒子の大きさより大となれば物質は切斷すべきである。

これらの現象は現代の物理・化學的知識から説明せんとすれば、この細長い形の粒子は巨大なる一つの分子か又はその分子の集りであつてこれがその分子間の引力の範囲内に於て轉位・變形する事によつて可塑性が生ずるといふ事になる。即ち可塑性を生ずる原因は、その構成単位が高分子化合物よりなる事が絶対必要である。

3) 可塑物の分類

イ) 天然可塑物と合成可塑物

従つて可塑物の原料としては高分子化合物を求めねばならない。

天然の可塑物である琥珀・角・鼈甲等は天然高分子化合物をそのまま使用するものである。その後化學の發達は、同様の天然高分子化合物である纖維素の如きものを更に化學的により大なる可塑性を有する硝酸纖維素の如き誘導體に變化せしめ、これをそのまま又は更に樟腦の如き更に可塑性を向上せしむる藥品即ち可塑劑を添加して、セルロイドの如き可塑物を作る事に成功した。

化學の發達はこれに止らない。石炭酸、アセチレンの如き低分子化合物を重合せしめて人工的に合成高分子化合物を合成し、これより種々の可塑物を作つた。石炭酸樹脂(ベークライト)、尿素樹脂(ボロバス)等をはじめとして最近に於ては、ニル系樹脂より出發する種々美しい可塑物を得るに至つた。これを合成可塑物は最初は琥珀・象牙・鼈甲・角・骨・眞珠・珊瑚・石膏・大理石の如き天然物の代用の如く考えられていたが、既にかゝるものよりあらゆる點に於て優れた性質をもつている故、今日これは廣く人造素材と呼ばれている。

ロ) 熱可塑性と熱硬化性

可塑性とは鎖状高分子が相互位置を變ずる事によつて起るものであるから、温度の高い程その影響は大である。我等が日常使用する可塑物は常温に於てはその形を變ずる事は好まない。即ち可塑性を希望しない場合が多い。従つてこれの加工成形は當然常温以上の温度即ち加熱の下に於てこの性質を示し、常温に於てこの性質を消失するものが望ましい。可塑物の中温度に對してこの性質の可逆的に變化するものは熱可塑性可塑物と呼び、不可逆的に變化するものは熱硬化性可塑物と呼ぶ。

前者の可逆的である事は温度による化學的變化の起つていない事を示すのであつて、反應性の停止した鎖状高分子化合物の場合がこれである。後者は加熱成形中に化學變化が起るものであつて、成形中の鎖状高分子は可塑性であるが、反應が進んで二次・三次元に高分子體を形成すると再び元に戻す事が不可能となる故、製品は成形後に於て可塑性を失つたものとなる。

4) 纖維素可塑物

纖維素自體既に可塑物であるが、その可塑性はそれ程著しいものでない。これは纖維素の基本分子中にある三つの水酸基に基く纖維素鎖状分子間の牽引力が著しく大であるからである。従つてこの可塑性を大にするには、この水酸基を分子間牽引力のより弱い硝酸基、醋酸基等で置換して硝酸纖維素、醋酸纖維素等の誘導體とする事によつて、その牽引力を減少せしめねばならない。

その牽引力の減少状態は一般には置換せる基の大きさ・性質により異り、又置換の程度によつても異つてくる。即ち、置換基の分子の大なる程牽引力は弱くなる故、強度は落ち、伸度は上り、融點は下つてくる。大體、硝酸基、或は醋酸基、時には酪酸基程度の大きさの分子が、水酸基の約 $\frac{1}{2}$ を置換せるものが最も實用的であるとされている。併し、その可塑性はこれのみで充分でない故に、更に可塑剤を加える。可塑剤は一般に固體又は沸點の高い液體である。これは高分子物質の極性基と可塑剤の極性基との間の親和力により、高分子自體又は、そのミセルの周圍に配列して、分子又はミセルの相互の牽引力を弱くして、轉位を起し易くし、従つて可塑性を發揮せしめるに至る。

次に纖維素可塑物の成形方法について述べる。

イ) 溶劑法

高分子可塑物の成形の原理は、その分子又はミセルを化學的に變化せしむる事なく、而かもこれを物理的に完全に分散せしめて糸、フィルム、板、その他の希望の形に再配列せしむる事である。最も簡単な方法は先ずこれを溶液として分散せしめて、その分子又はミセルを自由な形に置き、この分子又はミセルを希望の形に固定しつゝ、溶液中より、高分子物質を再生する方法である。この間には一般に不溶性の纖維素を溶劑に溶解する誘導體に變化せしめねばならない。溶劑として最も安價なものは水である。水を使用する事が工業的に最も望ましい。従つて水に不溶性纖維素を水に可溶性な纖維素キサレトゲン酸・鹽又は銅アンモニア纖維素に變化せしめて、その水溶液を作り、これより纖維素を再生せしめる。而して水は沸點も相當高く蒸發し難いから、纖維素の再生は溶劑を蒸發せしめる方法によらず、溶液中に凝固剤を加えて纖維素を凝固再生せしめる方法を取る。

原理的に云えば、糸にする場合と皮膜にする場合とは根本的に何等相違はない。小さい孔より射出するのと、薄い細長いスリットより射出又は流出せしむる丈の相違である。ヴィスコス人絹、ベンベルク人絹・セロファン等はこの方

法によつて製造されている。これを濕式溶劑法と呼ぶ。

水以外の溶劑として多く使用せられるものは低沸點の有機溶劑である。この場合は纖維素を有機溶劑に可溶ならしめる爲に、先ずエステル化する。例えば硝酸纖維素又は醋酸纖維素としてこれを夫々溶劑であるエーテル・アルコール・又はアセトン等に溶解する。一般に有機溶劑は水に比して高價であるから、高分子物質を再生する方法も、これの回収が最も經濟的に行われる様工夫せられる。即ち一般には、熱空氣に依つて、これを蒸發乾燥せしめ蒸發した溶劑を回収する。

この場合、製品の可塑性が、特に希望せられる場合は、これに樟腦その他の可塑剤を溶液に加え、溶劑の蒸發後、これが基體中に殘留する様にする。醋酸人絹・寫眞用セルロイド・フィルム等はこの方法で作られる。之を乾式溶劑法と呼ぶ。乾式溶劑法は、製品の表面が平滑で透明性も良く、強度も良好であるので、人造絹糸・寫眞用フィルム・ガラス代用フィルム等の高級なものに使用せられるが、何分にも有機溶劑を多量に使用する爲に高價である。猶、その製法から判る様に、肉厚の棒・板・ブロックの製造には不向である。

ロ) 捏加、壓延法

溶劑使用量を減少してその製品原價を低下し同時に厚物の製造を可能ならしめる爲に、機械力により、粒子の分散再配列を目論んだものが捏加、壓延法である。

即ち、溶劑法に於ては粒子を完全分散せしめる爲に、高分子化合物の約4~5倍の溶劑を使用するに反し、この方法では溶劑は0.3~0.5倍に止め、その代り先ず捏加機に於て、加温混和し更に壓延機(ロール)によつて完全に分散せしめて均一體となす。これを成形するには、枠に入れ押搾機で押搾してブロックとし、必要によつて裁斷機で裁斷して板とする。又は口金より押し出して管又は、棒を作る。これらは何れも、更に乾燥して、殘留せる少量の溶劑を除去する。セルロイドに於ては、この方法が採用され、斯くして得た板・棒・管等の素材は普通セルロイ

下生地と稱せられるもので、これが加工工場に行き、鋸挽・穿孔・裁断・旋盤掛け・鑄掛け・研磨等の冷温機械加工、並に屈撓・刻形・打抜き等の加温機械加工の外に、その可塑性を利用する特有な加工法により、人形・眼鏡・石鹼箱その他の製品となる。

その可塑性を利用するセルロイドの加工法として次の様なものがある。

壓搾法 型の内に生地を入れ、加温、壓搾成形する（縮櫛・眼鏡）

吹込法 眞鍮型の中に二枚のセルロイド板を入れ、その間に蒸氣を吹込んで、セルロイドを型内に吹付けて成形する（人形・鳥獸・魚虫）

押出法 豫め軟化せる生地を雌型に入れ、雄型を押付けて成形する（容器・ピンポン球）

接着法 溶剤を使用して貼合す（定期券入・小函）

ハ) 粉末法

更に溶剤を全然使用しない方法に粉末法がある。之は溶剤又は機械力によつて高分子物質を分散・成形せしめる代りに、温度の上昇による半熔融、又は熔融状態を利用して、粒子を分散再配列せしめて成形するものである。従つて理論的には醋酸纖維素に於ても不可能ではないが安全な醋酸纖維素に於て最も發達した。即ち醋酸纖維素を可塑剤・充填剤等と混和し、細い粉末とする。この粉末を型に入れて加熱壓搾して、成形品を作る。これを粉末壓搾法と呼ぶ。更に進歩した方法は、この粉末をシリンダー中で加熱し、これを高壓の下にピストンにより射出口に取付けた冷型中に射出成形する方法で、完全に自動的に作用し、能率大に一舉に複雑な形の製品を得るに適している。これを粉末射製法と呼ぶ。更に糸状のものを得るには、同様、これを空氣中に細孔より射出し、巻取つて糸とする。これは、粉末壓出法であり、人造纖維の場合は、熔融紡糸法と呼ばれてゐる。

5) 蛋白質可塑物

牛乳カゼイン・大豆グリシニン等の可溶性蛋白質の分子は、折り疊まれたペプチドの連鎖

で元來球形に近い構造を有しているが、凝固又は伸長した状態に於ては、ペプチド鎖は長い平行線となる。これを水を主體とする膠化劑（弱い溶劑）と捏加膠化せしめて成形し、後フォルムアルデヒドで遊離のアミノ基と縮合硬化せしめ、三次元の構造に変化せしめる事により、耐水性を與える。従つて、その可塑物の性質は不可逆の硬化性可塑物であり、製法としては完全な溶剤が無い故溶剤法は用いられない。主として捏加壓延法か粉碎法が適用される。即ち、アルカリを含んだ水で捏加され、完全な均一體となつたものを直に壓出して、棒・管等を作るか或はこれを壓延して大部分の水分を去り、壓搾細断して板を作る。これらの棒・管・板はフォルマリンの液で硬化して後乾燥する。又硬化時間を短縮する爲捏加の際、フォルムアルデヒド又はこれを發生する藥品を添加して、壓延後粉碎乾燥して加熱壓搾する成形法を取る事もあり、厚物を作るのに使用せられる。

6) ゴム可塑物

天然ゴムはイソプレンの重合した高分子物質である。

普通の場合に於ける可塑物としての成形法は熱硬化性にして且捏加、壓延法を採つてゐる。即ち生ゴムに充填剤・加硫剤を加え、捏加・壓延・壓搾又は壓出して所謂加硫を行い、製品となす。この場合硫黄はイソペン重合體の鎖状分子を三次元的に直結して不可逆の硬化性可塑物を與えるに至る。この場合硫黄の結合量30%以上のものをエオナイトと云う。又天然ゴム溶液に鹽化水素を通ずると、ゴム誘導體である鹽酸ゴムの溶液を得る。この溶液を溶剤法で流延すれば鹽酸ゴムの皮膜が得られる。

7) 合成可塑物

イ) ヴィニール樹脂可塑物

アセチレンと醋酸より醋酸ヴィニールを得。これを重合せしめて高分子のポリ醋酸ヴィニールを得る。これは結晶性悪く、軟化點低く、溶解性大で、吸水性が大きいので、可塑物としては適當でない。これを澱粉・サッカリン等の甜味劑の存在で捏加壓延法に依つて得た熱可塑性物質はチウインガムである。

ポリ醋酸ヴィニールの醋酸基を鹼化して水酸基に変えれば、ポリヴィニールアルコールを得る。これは水溶性・結晶性である故、この水溶液より濕式溶劑法で紡糸したものが合成糸、カネビアン等の合成纖維であり、皮膜である。この耐水性を向上せしめる爲に、表面の水酸基をフォルムアルデヒドで処理するとアセタール結合を作り、耐水性を向上せしめ得る。アセチレンと鹽酸より得る鹽化ヴィニールの重合體であるポリ鹽化ヴィニールは軟化點高きに過ぎ、溶劑も少く、機械的性質も劣る。鹽化ヴィニールと醋酸ヴィニールを共重合せしめたポリ鹽化醋酸ヴィニールは、兩者の中間の性質を有し應用の途が廣い。

先ず之を溶劑法によつて紡糸したものがヴィニオン纖維であり、流延したものは耐水性皮膜として種々の用途に使用される。捏加、壓延法により成形したものはセルロイドと同様の熱可塑性を有し、難燃性・耐藥品性である故、これと同様の用途に使用せられる。ヴィニライト・アラトロン等はこれである。粉末法に於ては射壓熔融性に依り成型品・剛毛等が作られる。

ロ) 人造ゴム

その代表的のものは、クロロブレン及びブナである。これは殆ど天然ゴムと同様に加工せられる。即ち捏加、壓延法によつて成形せられ、硫黄を加える事なく殘留二重結合で三次元的構造を得る故、天然ゴムと同様熱硬化性という事が出来る。

ハ) ポリアミド樹脂

石炭酸より一方アヂベン酸を作り、他方ヘキサメチレンジアミンを作り、この兩者を縮合せしめたポリヘキサメチレンアヂバミドを熔融紡

糸して得たものがナイロンである。

ニ) 石炭酸樹脂

合成樹脂として發達したもののうちでは最も古いものである、原料は石炭酸(或はクレゾール)とフォルムアルデヒドである。この場合、原料の量比・觸媒・反應條件によつて種々の性質の物が得られる。反應の段階によつて、液體又は固體で可溶可融性のResol(又は Bakelite A)、中間體のResitol(Bakelite B)、不溶不融のResit(Bakelite C)に分かれる。

反應はベンゾール核の最も活性の強い水素原子を中心として主原子價結合を行い、同時にOH、CH₂の如き極性基の副原子價及びベンゾール核の副原子價により、集合分子は種々の複雑な結合をなす。かくしてこれらの不飽和状態が満足される迄反應は進行して、結晶構造のない立體的の不定形の巨大分子を形成すると見られ、密度・硬度・化學的抵抗性が大になる。

このものは、既に可塑性を有していない故、その途中の可塑性であるResol、Resitolの状態を利用して加工し、これを硬化してResitに変化せしめる。即ちこの製造は、先づ縮合に依りResol、Resitolを造り、これをそのまゝ型に流し込みResitに変化せしめて成形する注型法と、Resitolに種々の充劑を加えて之を粉末となし、型に入れて壓搾し同時に硬化して製品とする粉末法とがある。

ホ) アクリル酸樹脂

アセトンよりメタアクリル酸エステルを造りこれを重合した樹脂から、前記粉末法・注型法で製造される。元來は三次元の構造を有していないが、重合度が高い故、可塑性少く、注型法によりガラス様の透明なものが得られる。